(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 19. April 2007 (19.04.2007)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 2007/042152 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

A01N 51/00 (2006.01) A0IN 25/30 (2006.01) A01P 7/00 (2006.01) AOIN 53/00 (2006.01) AOIN 25/04 (2006.01)

- PCT/EP2006/009433 (21) Internationales Aktenzeichen:
- (22) Internationales Anmeldedatum:

28. September 2006 (28.09.2006)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

- (30) Angaben zur Priorität: 102005048539.1 11. Oktober 2005 (11.10.2005) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von 1/S): BAYER CROPSCIENCE AG [DE/DE]; Alfred-Nobel-Str. 50, 40789 Monheim (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): VERMEER, Ronald [NL/DE]; Eulenkamp 1, 51371 Leverkusen (DE). EBER-HARD, Manuela [DE/DE]; Buschkämpchen 35, 51371 Leverkusen (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER CROPSCIENCE AG; Business Planning And Administration, Law And Patents, Patents And Licensing, Building 6100, Alfred-Nobel-Str. 50, 40789 Monheim (DE).

- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: OIL BASED SUSPENSION CONCENTRATES

(54) Bezeichnung: SUSPENSIONSKONZENTRATE AUF ÖLBASIS

(57) Abstract: The invention relates to an agrochemical formulation which contains at least one active substance which is solid at room temperature and which belongs to the neonicotinoid family, at least one active substance which is solid at room temperature and which belongs to the pyrethroids family, at least one penetration promoter, at least one vegetable oil, cyclohexanone, at least one non-ionic surfactant and/or at least one anionic surfactant and one or more additional substances. The invention also relates to a method for the production thereof and to the use thereof for controlling harmful organisms.

(57) Zusammenfassung: Agrochemische Formulierang, enthaltend mindestens einen bei Raumtemperatur festen Wirkstoff aus der Reihe der Neonikotinoide, mindestens einen bei Raumtemperatur festen Wirkstoff aus der Reihe der Pyrethroide, mindestens einen Penetrationsförderer, mindestens ein Pflanzenöl, Cyclohexanon, mindestens ein nicht-ionisches Tensid und/oder mindestens ein anionisches Tensid und einen oder mehrere Zusatzstoffe, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadorganismen.





Suspensionskonzentrate auf Ölbasis

25

30

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, ößbasierende Suspensionskonzentrate von agrochemische Wirkstoffen, ein Verfahren zur Herstellung dieser Formulierungen und deren Verwendung zur Applikation der enthaltenen Wirkstoffe.

- Systemische agrochemische Wirkstoffen, insbesondere systemische Insektizide, brauchen zur Entfaltung der biologischen Wirkung eine Formulierung, welche es ermöglicht, dass die Wirkstoffe in die Pflanze / den Zielorganismen aufgenommen werden. Üblicherweise werden deshalb systemische agrochemische Wirkstoffen als Emulsionskonzentrat (EC), Soluble Liquid (SL) und/oder ölbasierendes Suspensionskonzentrat (OD) formuliert. In einer EC und SL liegt der Wirkstoff in gelöster Form vor, bei einer OD-Formulierung als Feststoff. Im letzten Fall wird die biologische Wirkung durch Zugabe von Penetrationsförderern ermöglicht. Kontaktwirkstoffe wie zum Beispiel Pyrethroide, werden, vor allem wenn eine hohe Initialwirkung notwendig ist, bevorzugt als EC formuliert. Suspensionskonzentrate (SC) oder Wettable Granules (WG) sind meistens technisch möglich, zeigen aber nicht die geforderte Initialwirkung.
- Mischformulierungen von systemischen und Kontaktinsektiziden wie zum Beispiel eine Mischung von Imidacloprid mit Beta-Cyfluthrin, sind von hohem Interesse als Alternative für die sehr akuttoxischen Organophosphate. Solche Mischungen kommen als Alternative für die Anwendung von Organophosphaten nur in Frage, wenn eine hohe Initialwirkung vorhanden ist und Formulierungen mit einem hohen Wirkstoffgehalt vorliegen. Es sind keine EC-Formulierungen mit hohen Gehalten an sowohl Imidacloprid als auch Beta-Cyfluthrin bekannt, weil es kein Lösemittel gibt welches beide Wirkstoffe in geeigneten Menge lösen kann. Deshalb kommen nur ölbasierende oder wasserfreie Suspensionskonzentrate in Frage.

Es sind bereits zahlreiche wasserfreie Suspensionskonzentrate von agrochemischen Wirkstoffen bekannt geworden. So werden in der EP-A 0 789 999 Formulierungen dieses Typs beschrieben, die neben Wirkstoff und Öl ein Gemisch verschiedener Tenside - darunter auch solche, die als Penetrationsförderer dienen - sowie ein hydrophobiertes Alumoschichtsilikat als Verdickungsmittel enthalten. Im genannte Patent sind als geeignete Wirkstoffe beschrieben, die die eine Löslichkeit in Öl kleiner als 5 g/l, bevorzugt kleiner als 1 g/l insbesondere kleiner als 0,1 g/l zeigen.

Weiterhin sind aus der US-A 6 165 940 schon nicht-wässrige Suspensionskonzentrate bekannt, in denen außer agrochemischem Wirkstoff, Penetrationsförderer und Tensid bzw. Tensid-Gemisch ein organisches Solvens vorhanden ist, wobei als derartige Lösungsmittel auch Paraffinöl oder Pflanzenöl-Ester in Frage kommen. Diese Erfindung beschreibt Suspensionskonzentrate bestehende aus festen Wirkstoff(en) und organische Lösemittel, wobei der Wirkstoff weniger als

gemäßigt löslich ist. Eine Löslichkeit von weniger als 10 g/l, bevorzugt weniger als 5 g/l ist explizit genannt.

DE-A 10 129 855 beschreibt weitere Suspensionskonzentrate auf Ölbasis, die agrochemische Wirkstoffe, Penetrationsförderer und Tenside enthalten.

Nachteil der oben genannten Formulierungen ist es, dass es nicht möglich ist, einen schlecht löslichen Wirkstoff (weniger als 10 g/l) in Kombination mit einem gemäßigt löslichen Wirkstoff (10 bis 50 g/l bei Raumtemperatur) als stabile ölbasierende Suspensionskonzentrat zu entwickeln, ohne dass Kristallwachstum nach Lagerung auftretet. Das Wachsen der Wirkstoff Kristalle in einer Formulierung ist ein erheblicher Nachteil für den Anwender, weil dadurch die Siebe seiner Spritzanlage bei der Anwendung des Produkts verstopft werden können.

Die vorliegende Erfindung hat als Ziel stabile, lagerbare, ölbasierende Suspensionskonzentrate bestehend aus einem schlecht löslichen Wirkstoff und einem gemäßigt löslichen Wirkstoff, welcher in höherer Konzentration als die Löslichkeitsgrenze in der Formulierung enthalten ist, zu entwickeln.

- 15 Es wurden nun neue Suspensionskonzentrate auf Ölbasis gefunden, enthaltend
 - mindestens einen bei Raumtemperatur festen Wirkstoff aus der Reihe der Neonikotinoide,
 - mindestens einen bei Raumtemperatur festen Wirkstoff aus der Reihe der Pyrethroide,
 - mindestens einen Penetrationsförderer.
 - mindestens ein Pflanzenöl.
- 20 Cyclohexanon
 - mindestens ein nicht-ionisches Tensid und/oder mindestens ein anionisches Tensid und
 - einen oder mehrere Zusatzstoffen aus den Gruppen der Emulgiermittel, der schaumhemmenden Mittel, der Konservierungsmittel, der Antioxydantien, der Spreitmittel, der Farbstoffe und/oder einen Verdicker.
- Als Penetrationsförderer kommen im vorliegenden Zusammenhang alle diejenigen Substanzen in Betracht, die üblicherweise eingesetzt werden, um das Eindringen von agrochemischen Wirkstoffen in Pflanzen zu verbessern. Penetrationsförderer werden in diesem Zusammenhang dadurch definiert, dass sie aus der wässerigen Spritzbrühe und/oder aus dem Spritzbelag in die Kutikula der Pflanze eindringen und dadurch die Stoffbeweglichkeit (Mobilität) von Wirkstoffen in der Kutikula erhöhen können. Die nachher und in der Literatur (Baur et al., 1997, Pesticide Science 51, 131-152) beschriebene Methode kann zur Bestimmung dieser Eigenschaft eingesetzt werden.

Weiterhin wurde gefunden, dass sich die erfindungsgemäßen Suspensionskonzentrate auf Ölbasis herstellen lassen, indem man

- 3 -

- mindestens einen bei Raumtemperatur festen Wirkstoff aus der Reihe der Neonikotinoide,
- mindestens einen bei Raumtemperatur festen Wirkstoff aus der Reihe der Pyrethroide,
- 5 mindestens einen Penetrationsförderer,
 - mindestens ein Pflanzenöl,
 - Cyclohexanon
 - mindestens ein nicht-ionisches Tensid und/oder mindestens ein anionischen Tensid und
- einen oder mehrere Zusatzstoffe aus den Gruppen der Emulgiermittel, der schaum hemmenden Mittel, der Konservierungsmittel, der Antioxydantien, der Spreitmittel, der Farbstoffe und/oder einen Verdicker

miteinander vermischt und die entstehende Suspension gegebenenfalls anschließend mahlt.

Schließlich wurde gefunden, dass sich die erfindungsgemäßen Suspensionskonzentrate auf Ölbasis sehr gut zur Applikation der enthaltenen agrochemischen Wirkstoffe auf Pflanzen und/oder deren Lebensraum eignen.

Es ist als äußerst überraschend zu bezeichnen, dass die erfindungsgemäßen Suspensionskonzentrate auf Ölbasis eine sehr gute Stabilität aufweisen, und insbesondere dass auch nach Lagerung bei wechselnder Temperatur kein signifikantes Kristallwachstum beobachtet wurde. Unerwartet ist auch, dass sie eine deutlich bessere biologische Wirksamkeit zeigen als die am ähnlichsten zusammengesetzten, vorbenannten Formulierungen. Insbesondere ist es unerwartet, dass eine sehr hohe Initialwirkung des Kontaktwirkstoffes gefunden wird obwohl dieser Wirkstoff teilweise als Feststoff vorliegt.

Als Wirkstoffe kommen Insektizide aus der Reihe der Neonikotinoide in Frage. Diese eignen sich hervorragend zur Bekämpfung tierischer Schädlinge. Insektizide aus der Reihe der Neonikotinoide lassen sich durch folgende Formel (II).

worin

15

20

25

Het für einen Heterocyclus ausgewählt au der folgenden Gruppe von Heterocyclen steht: 2-Chlorpyrid-5-yl, 2-Methylpyrid-5-yl, 1-Oxido-3-pyridino, 2-Chlor-1-oxido-5-pyridino,

2,3-Dichlor-1-oxido-5-pyridino, Tetrahydrofuran-3-yl, 5-Methyl-tetrahydrofuran-3yl, 2-Chlorothiazol-5-yl,

A für $N(R^1)(R^2)$ oder $S(R^2)$ steht,

worin

für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Phenyl-C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkinyl steht, und

R² für C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl -C(=0)-CH₃ oder Benzyl steht,

R für C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl -C(=0)-CH₃ oder Benzyl steht oder gemeinsam mit R² für eine der folgenden Gruppen steht:

10 -CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH₂-O-CH₂-, -CH₂-S-CH₂-, -CH₂-NH-CH₂-, -CH₂-N-(CH₃)-CH₂- und

X für N-NO₂, N-CN oder CH-NO₂ steht,

beschreiben (siehe z.B. EP-A1-192 606, EP-A2-580 533, EP-A2-376 279, EP-A2-235 725).

Im Einzelnen seien folgende Verbindungen genannt, die erfindungsgemäß verwendet werden können.

Eine erfindungsgemäß bevorzugt verwendete Verbindung ist Thiamethoxam.

Thiamethoxam besitzt die Formel

und ist bekannt aus EP A2 0 580 533.

20 Eine weitere erfindungsgemäß bevorzugt verwendete Verbindung ist Clothianidin.

Clothianidin besitzt die Formel

und ist bekannt aus EP A2 0 376 279.

Eine weitere erfindungsgemäß bevorzugt verwendete Verbindung ist Thiacloprid.

5 Thiacloprid besitzt die Formel

$$CI \longrightarrow CH_2 \longrightarrow S$$
 $N \longrightarrow CN$

und ist bekannt aus EP A2 0 235 725.

Eine weitere erfindungsgemäß bevorzugt verwendete Verbindung ist Dinotefuran.

Dinotefuran besitzt die Formel

10

und ist bekannt aus EP A1 0 649 845.

Eine weitere erfindungsgemäß bevorzugt verwendete Verbindung ist Acetamiprid.

Acetamiprid besitzt die Formel

und ist bekannt aus WO A1 91/04965.

Eine weitere erfindungsgemäß bevorzugt verwendete Verbindung ist Nitenpyram.

Nitenpyram besitzt die Formel

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & &$$

5 und ist bekannt aus EP A2 0 302 389.

Eine weitere erfindungsgemäß bevorzugt verwendete Verbindung ist Imidacloprid.

Imidacloprid besitzt die Formel

und ist bekannt aus EP 0 192 060.

10 Besonders bevorzugt ist Imidacloprid.

15

20

Als weitere Wirkstoffe kommen solche aus der Gruppe der Pyrethroide in Frage, z.B. Acrinathrin, Allethrin (d-cis-trans, d-trans), Beta-Cyfluthrin, Bifenthrin, Bioallethrin, Bioallethrin-S-cyclopentyl-isomer, Bioethanomethrin, Biopermethrin, Bioresmethrin, Chlovaporthrin, Cis-Cypermethrin, Cis-Resmethrin, Cis-Permethrin, Clocythrin, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cypermethrin (alpha-, beta-, theta-, zeta-), Cyphenothrin, Deltamethrin, Empenthrin (1R-isomer), Esfenvalerate, Etofenprox, Fenfluthrin, Fenpropathrin, Fenpyrithrin, Fenvalerate, Flubrocythrinate, Flucythrinate, Flufenprox, Flumethrin, Fluvalinate, Fubfenprox, Gamma-Cyhalothrin, Imiprothrin, Kadethrin, Lambda-Cyhalothrin, Metofluthrin, Permethrin (cis-, trans-), Phenothrin (1R-trans isomer), Prallethrin, Profluthrin, Protrifenbute, Pyresmethrin, Resmethrin, RU 15525, Silafluofen, Tau-Fluvalinate, Tefluthrin, Terallethrin, Tetramethrin (-1R- isomer), Tralomethrin, Transfluthrin, ZXI 8901, Pyrethrins (pyrethrum). Bevorzugt werden beta-Cyfluthrin und Deltamethrin.

Bevorzugte Penetrationsförderer sind Alkanol-alkoxylate der Formel

$R-O-(-AO)_mR'$ (I)

in welcher

- R für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen steht,
- R' für H, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl oder n-Hexyl steht,
 - AO für einen Ethylenoxid-Rest, einen Propylenoxid-Rest, einen Butylenoxid-Rest oder für Gemische aus Ethylenoxid- und Propylenoxid-Resten oder Butylenoxid-Resten steht und
 - m für Zahlen von 2 bis 30 steht.
- 10 Eine besonders bevorzugte Gruppe von Penetrationsförderern sind Alkanolalkoxylate der Formel

$$R-O-(-EO-)_n-R'$$
 (I-a)

in welcher

- R die oben angegebene Bedeutung hat,
- R' die oben angegebene Bedeutung hat,
- 15 EO für -CH2-CH2-O- steht und
 - n für Zahlen von 2 bis 20 steht.

Eine weitere besonders bevorzugte Gruppe von Penetrationsförderern sind Alkanol-alkoxylate der Formel

$$R-O-(-EO-)_p-(-PO-)_q-R'-(I-b)$$

- 20 in welcher
 - R die oben angegebene Bedeutung hat,
 - R' die oben angegebene Bedeutung hat,
 - EO für -CH2-CH2-O- steht,

- p für Zahlen von 1 bis 10 steht und
- q für Zahlen von 1 bis 10 steht.

Eine weitere besonders bevorzugte Gruppe von Penetrationsförderern sind Alkanol-Alkoxylate der
5 Formel

$$R-O-(-PO-)_{\Gamma}-(EO-)_{S}-R'$$
 (I-c)

in welcher

- R die oben angegebene Bedeutung hat,
- R' die oben angegebene Bedeutung hat,

- r für Zahlen von 1 bis 10 steht und
- s für Zahlen von 1 bis 10 steht.

Eine weitere besonders bevorzugte Gruppe von Penetrationsförderem sind Alkanol-alkoxylate der 15 Formel (I-e)

$$R-O-(-EO-)_p-(-BO-)_q-R'$$
 (1-d)

in welcher

R und R' die oben angegebenen Bedeutungen haben,

- p für Zahlen von 1 bis 10 steht und
- q für Zahlen von 1 bis 10 steht.

Eine weitere besonders bevorzugte Gruppe von Penetrationsförderern sind Alkanol-alkoxylate der Formel (I-f)

5 $R-O-(-BO-)_{r-}(-EO-)_{s}-R'$ (I-e)

in welcher

R und R' die oben angegebenen Bedeutungen haben,

- EO für CH2-CH2-O- steht,
- 10 r für Zahlen von 1 bis 10 steht und
 - s für Zahlen von 1 bis 10 steht.

Eine weitere besonders bevorzugte Gruppe von Penetrationsförderern sind Alkanol-Alkoxylate der Formel

$$CH_3-(CH_2)_t-CH_2-O-(-CH_2-CH_2-O-)_u-R'$$
 (I-f)

- 15 in welcher
 - R' die oben angegebene Bedeutung hat,
 - t für Zahlen von 8 bis 13 steht
 - u für Zahlen von 6 bis 17 steht.

In den zuvor angegebenen Formeln steht

20 R vorzugsweise für Butyl, i-Butyl, n-Pentyl, i-Pentyl, Neopentyl, n-Hexyl, i-Hexyl, n-Octyl, i-Octyl, 2-Ethyl-hexyl, Nonyl, i-Nonyl, Decyl, n-Dodecyl, i-Dodecyl, Lauryl, Myristyl, i-Tridecyl, Trimethyl-nonyl, Palmityl, Stearyl oder Eicosyl.

Als Beispiel für ein Alkanol-Alkoxylat der Formel (I-c) sei 2-Ethyl-hexyl-alkoxylat der Formel

in welcher

5 die Zahlen 8 und 6 Durchschnittswerte darstellen, genannt.

Als Beispiel für ein Alkanol-Alkoxylat der Formel (I-d) sei die Formel

$$CH_3-(CH_2)_{10}-O-(-EO-)_6-(-BO-)_2-CH_3$$
 (I-d-1)

in welcher

die Zahlen 10, 6 und 2 Durchschnittswerte darstellen, genannt.

Besonders bevorzugte Alkanol-Alkoxylate der Formel (I-f) sind Verbindungen dieser Formel, in denen

- t für Zahlen von 9 bis 12 und
- 15 u für Zahlen von 7 bis 9

steht.

Ganz besonders bevorzugt genannt sei Alkanol-Alkoxylat der Formel (I-f-1)

in welcher

- t für den Durchschnittswert 10,5 steht und
- u für den Durchschnittswert 8,4 steht.

Ebenfalls ganz besonders bevorzugt genannt sei Alkanol-Alkoxylat der Formel (I-f-1-1)

$$CH_3-(CH_2)_t-CH_2-O-(-CH_2-CH_2-O-)_u-H$$
 (I-f-1-1)

in welcher

5

25

- t für den Durchschnittswert 10,5 steht und
- u für den Durchschnittswert 8,4 steht.
- Die Alkanol-Alkoxylate sind durch die obigen Formeln allgemein definiert. Bei diesen Substanzen handelt es sich um Gemische von Stoffen des angegebenen Typs mit unterschiedlichen Kettenlängen. Für die Indices errechnen sich deshalb Durchschnittswerte, die auch von ganzen Zahlen abweichen können.
- Die Alkanol-Alkoxylate der angegebenen Formeln sind bekannt oder lassen sich nach bekannten

 Methoden herstellen (vgl. WO 98-35 553, WO 00-35 278 und EP-A 0 681 865).
 - Als Pflanzenöle kommen alle üblicherweise in agrochemischen Mitteln einsetzbaren, aus Pflanzen gewinnbaren Öle in Frage. Beispielhaft genannt seien Sonnenblumenöl, Rapsöl, Olivenöl, Rizinus-öl, Rüböl, Maiskernöl, Baumwollsaatöl und Sojabohnenöl.
- Die erfindungsgemäßen Suspensionskonzentrate auf Ölbasis enthalten mindestens ein nichtionisches Tensid bzw. Dispergierhilfsmittel und/oder mindestens ein anionisches Tensid bzw. Dispergierhilfsmittel.
 - Als nicht-ionische Tenside bzw. Dispergierhilfsmittel kommen alle üblicherweise in agrochemischen Mitteln einsetzbaren Stoffe dieses Typs in Betracht. Vorzugsweise genannt seien Polyethylenoxid-polypropylenoxid-Blockcopolymere, Polyethylenglykolether von linearen Alkoholen, Umsetzungsprodukte von Fettsäuren mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, ferner Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Mischpolymerisate aus Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon sowie Copolymerisate aus (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureestern, weiterhin Alkylethoxylate und Alkylarylethoxylate, die gegebenenfalls phosphatiert und gegebenenfalls mit Basen

- 12 -

neutralisiert sein können, wobei Sorbitolethoxylate beispielhaft genannt seien, sowie Polyoxy-alkylenamin-Derivate.

Als anionische Tenside kommen alle üblicherweise in agrochemischen Mitteln einsetzbaren Substanzen dieses Typs in Frage. Bevorzugt sind Alkalimetall- und Erdalkalimetall-Salze von Alkylsulfonsäuren oder Alkylarylsulfonsäuren.

5

10

15

25

30

Eine weitere bevorzugte Gruppe von anionischen Tensiden bzw. Dispergierhilfsmitteln sind in Pflanzenöl wenig lösliche Salze von Polystyrolsulfonsäuren, Salze von Polyvinylsulfonsäuren, Salze von Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukten, Salze von Kondensationsprodukten aus Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure und Formaldehyd sowie Salze von Ligninsulfonsäure.

Als Zusatzstoffe, die in den erfindungsgemäßen Formulierungen enthalten sein können, kommen Emulgatoren, schaumhemmende Mittel, Konservierungsmittel, Antioxydantien, Spreitmittel, Farbstoffe und Verdickungsmittel in Betracht.

Bevorzugte Emulgatoren sind ethoxylierte Nonylphenole, Umsetzungsprodukte von Alkylphenolen mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, ethoxylierte Arylalkylphenole, weiterhin ethoxylierte und propoxylierte Arylalkylphenole, sowie sulfatierte oder phosphatierte Arylalkylethoxylate bzw. -ethoxy-propoxylate, wobei Sorbitan-Derivate, wie Polyethylenoxid-Sorbitan-Fettsäureester und Sorbitan-Fettsäureester, beispielhaft genannt seien.

Als schaumhemmende Stoffe kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in agrochemischen

20 Mitteln einsetzbaren Substanzen in Betracht. Bevorzugt sind Silikonöle und Magnesiumstearat.

Als Konservierungsmittel kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in agrochemischen Mitteln dieses Typs einsetzbaren Substanzen in Frage. Als Beispiele genannt seien Preventol® (Fa. Bayer AG) und Proxel®.

Als Antioxydantien kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in agrochemischen Mitteln einsetzbaren Substanzen in Betracht. Bevorzugt sind Butylhydroxytoluol und/oder Zitronensäure.

Als Spreitmittel kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in agro-chemischen Mitteln einsetzbaren Substanzen in Betracht. Bevorzugt sind Alkylsiloxane.

Als Farbstoffe kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in agrochemischen Mitteln einsetzbaren Substanzen in Frage. Beispielhaft genannt seien Titandioxid, Farbruß, Zinkoxid und Blaupigmente sowie Permanentrot FGR. Als Verdickungsmittel kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in agrochemischen Mitteln einsetzbaren Substanzen in Betracht, die als Verdickungsmittel fungieren. Bevorzugt sind anorganische Partikel, wie Carbonate, Silikate und Oxide, sowie auch organische Substanzen, wie Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate. Beispielhaft erwähnt seien Kaolin, Rutil, Siliciumdioxid, sogenannte hochdisperse Kieselsäure, Kieselgele, sowie natürliche und synthetische Silikate, außerdem Talkum.

Der erfindungsgemäßen Formulierungen können in einer besondereren Ausführungsform noch mindestens einen weiteren Wirkstoff (Insektizide, Lockstoffe, Sterilantien, Bakterizide, Akarizide, Nematizide, Fungizide, wachstumsregulierenden Stoffe oder Herbizide) enthalten. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a.

Besonders günstige Mischpartner sind z.B. die folgenden:

Fungizide:

5

10

Inhibitoren der Nucleinsäure Synthese

Benalaxyl, Benalaxyl-M, Bupirimat, Chiralaxyl, Clozylacon, Dimethirimol, Ethirimol, Furalaxyl, Hymexazol, Metalaxyl, Metalaxyl-M, Ofurace, Oxadixyl, Oxolinsäure

Inhibitoren der Mitose und Zellteilung

Benomyl, Carbendazim, Diethofencarb, Fuberidazole, Pencycuron, Thiabendazol, Thiophanat-methyl, Zoxamid

20 Inhibitoren der Atmungskette Komplex I

Diflumetorim

. Inhibitoren der Atmungskette Komplex II

Boscalid, Carboxin, Fenfuram, Flutolanil, Furametpyr, Mepronil, Oxycarboxin, Penthiopyrad, Thifluzamid

25 Inhibitoren der Atmungskette Komplex III

Azoxystrobin, Cyazofamid, Dimoxystrobin, Enestrobin, Famoxadon, Fenamidon, Fluoxastrobin, Kresoximmethyl, Metominostrobin, Orysastrobin, Pyraclostrobin, Picoxystrobin

Entkoppler

Dinocap, Fluazinam

Inhibitoren der ATP Produktion

Fentinacetat, Fentinchlorid, Fentinhydroxid, Silthiofam

5 Inhibitoren der Aminosäure- und Proteinbiosynthese

Andoprim, Blasticidin-S, Cyprodinil, Kasugamycin, Kasugamycinhydrochlorid Hydrat, Mepanipyrim, Pyrimethanil

Inhibitoren der Signal-Transduktion

Fenpiclonil, Fludioxonil, Quinoxyfen

10 Inhibitoren der Fett- und Membran Synthese

Chlozolinat, Iprodion, Procymidon, Vinclozolin

Ampropylfos, Kalium-Ampropylfos, Edifenphos, Iprobenfos (IBP), Isoprothiolan, Pyrazophos

Tolclofos-methyl, Biphenyl

15 Iodocarb, Propamocarb, Propamocarb hydrochlorid

Inhibitoren der Ergosterol Biosynthese

Fenhexamid,

20

Azaconazol, Bitertanol, Bromuconazol, Cyproconazol, Diclobutrazol, Difenoconazol, Diniconazol, Diniconazol-M, Epoxiconazol, Etaconazol, Fenbuconazol, Fluquinconazol, Flusilazol, Flutriafol, Furconazol, Furconazol-cis, Hexaconazol, Imibenconazol, Ipconazol, Metconazol, Myclobutanil, Paclobutrazol, Penconazol, Propiconazol, Prothioconazol, Simeconazol, Tebuconazol, Tetraconazol, Triadimefon, Triadimenol, Triticonazol, Uniconazol, Voriconazol, Imazalil, Imazalilsulfat, Oxpoconazol, Fenarimol, Flurprimidol, Nuarimol, Pyrifenox, Triforin, Pefurazoat, Prochloraz, Triflumizol, Viniconazol,

Aldimorph, Dodemorphacetat, Fenpropimorph, Tridemorph, Fenpropidin, Spiroxamin,

WO 2007/042152 PCT/EP2006/009433

- 15 -

Naftifin, Pyributicarb, Terbinafin

Inhibitoren der Zellwand Synthese

Benthiavalicarb, Bialaphos, Dimethomorph, Flumorph, Iprovalicarb, Polyoxins, Polyoxorim, Validamycin A

5 Inhibitoren der Melanin Biosynthese

Capropamid, Diclocymet, Fenoxanil, Phtalid, Pyroquilon, Tricyclazol

Resistenzinduktion

Acibenzolar-S-methyl, Probenazol, Tiadinil

Multisite

10

15

20

25

30

Captafol, Captan, Chlorothalonil, Kupfersalze wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux Mischung, Dichlofluanid, Dithianon, Dodin, Dodin freie Base, Ferbam, Fluorofolpet, Guazatin, Guazatinacetat, Iminoctadin, Iminoctadinalbesilat, Iminoctadintriacetat, Mankupfer, Mancozeb, Maneb, Metiram, Metiram Zink, Propineb, Schwefel und Schwefelpräparate enthaltend Calciumpolysulphid, Thiram, Tolylfluanid, Zineb, Ziram

Unbekannter Mechanismus

Amibromdol, Benthiazol, Bethoxazin, Capsimycin, Carvon, Chinomethionat, Chloropicrin, Cufraneb, Cyflufenamid, Cymoxanil, Dazomet, Debacarb, Diclomezine, Dichlorophen. Dicloran, Difenzoquat, Difenzoquat Methylsulphat, Diphenylamin, Ethaboxam, Ferimzon, flumetover, Flusulfamid, Fluopicolid, Fluoroimid, Hexachlorobenzol, 8-Hydroxychinolinsulfat, Irumamycin, Methasulphocarb, Metrafenon, Methyl Isothiocyanat, Mildiomycin, Natamycin, Nickel dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Octhilinon, Oxamocarb, Oxyfenthiin, Pentachlorophenol und Salze, 2-Phenylphenol und Salze, Piperalin, Propanosin -Natrium, Proquinazid, Pyrrolnitrin, Quintozen, Teclostalam, Tecnazen, Triazoxid, Trichlamid, Zarilamid und 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin, N-(4-Chlor-2nitrophenyl)-N-ethyl-4-methyl-benzenesulfonamid, 2-Amino-4-methyl-N-phenyl-5-thiazolecarboxamid, 2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamid. 3-[5-(4-Chlorphenyl)-2,3-dimethylisoxazolidin-3-yl]pyridin, cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol, 2,4-Dihydro-5-methoxy-2-methyl-4-[[[1-[3-(trifluoromethyl)-phenyl]-ethyliden]-amino]-oxy]-methyl]-phenyl]-3H-1,2,3-triazol-3-on (185336-79-2),

5

10

15

20

30

Methyl 1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazole-5-carboxylat. 3,4,5-Trichlor-2,6-pyridindicarbonitril, Methyl 2-[[[cyclopropyl](4-methoxyphenyl) iminolmethyl]thio]methyl]-.alpha.-(methoxymethylen)- benzacetat, 4-Chlor-alpha-propinyloxy-N-[2-[3-methoxy-4-(2-propinyloxy)phenyl]ethyl]-benzacetamide, (2S)-N-[2-[4-[[3-(4-chlorophenyl)-2-propinyl]oxy]-3-methoxyphenyl]ethyl]-3-methyl-2-[(methylsulfonyl)amino]-butanamid, 5-Chlor-7-(4-methylpiperidin-1-yl)-6-(2,4,6-trifluorophenyl)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin, 5-Chlor-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-N-[(1R)-1,2,2-trimethylpropyl][1,2,4]triazolo[1,5a]pyrimidin-7-amin, 5-Chlor-N-[(1R)-1,2-dimethylpropyl]-6-(2,4,6-trifluorophenyl) [1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-amine, N-[1-(5-Brom-3-chloropyridin-2-yl)ethyl]-2,4-dichloronicotinamid, N-(5-Brom-3-chlorpyridin-2-yl)methyl-2,4-dichlornicotinamid, iod-3-propyl-benzopyranon-4-on, N-{(Z)-[(cyclopropylmethoxy) imino][6-(difluormethoxy)-2,3-difluorphenyl]methyl}-2-benzacetamid, N-(3-Ethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexyl)-3formylamino-2-hydroxy-benzamid, 2-[[[[1-[3(1Fluor-2-phenylethyl)oxy] phenyl] ethyliden]amino]oxy]methyl]-alpha-(methoxyimino)-N-methyl-alphaE-benzacetamid, N-{2-[3-Chlor-5-(trifluormethyl)pyridin-2-yl]ethyl}-2-(trifluoromethyl)benzamid, N-(3',4'-dichlor-5fluorbiphenyl-2-yl)-3-(difluormethyl)-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, N-(6-Methoxy-3pyridinyl)-cyclopropan carboxamid, 1-[(4-Methoxyphenoxy)methyl]-2,2-dimethylpropyl-1Himidazol-1- carbonsäure, O-[1-[(4-Methoxyphenoxy)methyl]-2,2-dimethylpropyl]-1H-imidazol- 1- carbothioic acid, 2-(2-{[6-(3-Chlor-2-methylphenoxy)-5-fluorpyrimidin-4-yl]oxy}phenyl)-2-(methoxyimino)-N-methylacetamid

Bakterizide:

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

25 Insektizide / Akarizide / Nematizide:

Acetylcholinesterase (AChE) Inhibitoren

Carbamate,

zum Beispiel Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Allyxycarb, Aminocarb, Bendiocarb, Benfuracarb, Bufencarb, Butacarb, Butocarboxim, Butoxycarboxim, Carbaryl, Carbofuran, Carbosulfan, Cloethocarb, Dimetilan, Ethiofencarb, Fenobucarb, Fenothiocarb, Formetanate, Furathiocarb, Isoprocarb, Metam-sodium, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Oxamyl, Pirimicarb, Promecarb, Propoxur, Thiodicarb, Thiofanox, Trimethacarb, XMC, Xylylcarb, Triazamate

WO 2007/042152 PCT/EP2006/009433

- 17 -

Organophosphate,

5

10

15

zum Beispiel Acephate, Azamethiphos, Azinphos (-methyl, -ethyl), Bromophos-ethyl, Bromfenvinfos (-methyl), Butathiofos, Cadusafos, Carbophenothion, Chlorethoxyfos, Chlorfenvinphos, Chlormephos, Chlorpyrifos(-methyl/-ethyl), Coumaphos, Cyanofenphos, Cyanophos, Chlorfenvinphos, Demeton-S-methyl, Demeton-S-methylsulphon, Dialifos, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos/DDVP, Dicrotophos, Dimethoate, Dimethylvinphos, Dioxabenzofos, Disulfoton, EPN, Ethion, Ethoprophos, Etrimfos, Famphur, Fenamiphos, Fenitrothion, Fensulfothion, Fenthion, Flupyrazofos, Fonofos, Formothion, Fosmethilan, Fosthiazate, Heptenophos, Iodofenphos, Iprobenfos, Isazofos, Isofenphos, Isopropyl Osalicylate, Isoxathion, Malathion, Mecarbam, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Mevinphos, Monocrotophos, Naled, Omethoate, Oxydemeton-methyl, Parathion (-methyl/-ethyl), Phenthoate, Phorate, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phosphocarb, Phoxim, Pirimiphos (-methyl/-ethyl), Profenofos, Propaphos, Propetamphos, Prothiofos, Prothoate, Pyraclofos, Pyridaphenthion, Pyridathion, Quinalphos, Sebufos, Sulfotep, Sulprofos, Tebupirimfos, Temephos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiometon, Triazophos, Triclorfon, Vamidothion

Natrium-Kanal-Modulatoren / Spannungsabhängige Natrium-Kanal-Blocker

DDT

Oxadiazine,

20 zum Beispiel Indoxacarb

Acetylcholin-Rezeptor-Agonisten/-Antagonisten

Chloronikotinyle,

zum Beispiel Acetamiprid, Clothianidin, Dinotefuran, Imidacloprid, Nitenpyram, Nithiazine, Thiacloprid, Thiamethoxam

25 Nicotine, Bensultap, Cartap

Acetylcholin-Rezeptor-Modulatoren

Spinosyne, zum Beispiel Spinosad

GABA-gesteuerte Chlorid-Kanal-Antagonisten

WO 2007/042152 PCT/EP2006/009433

- 18 -

Organochlorine,

zum Beispiel Camphechlor, Chlordane, Endosulfan, Gamma-HCH, HCH, Heptachlor, Lindane, Methoxychlor

Fiprole,

5 zum Beispiel Acetoprole, Ethiprole, Fipronil, Pyrafluprole, Pyriprole, Vaniliprole

Chlorid-Kanal-Aktivatoren

Mectine,

zum Beispiel Avermectin, Emamectin, Emamectin-benzoate, Ivermectin, Milbemycin

Juvenilhormon-Mimetika,

10 zum Beispiel Diofenolan, Epofenonane, Fenoxycarb, Hydroprene, Kinoprene, Methoprene, Pyriproxifen, Triprene

Ecdysonagonisten/disruptoren

Diacylhydrazine,

zum Beispiel Chromafenozide, Halofenozide, Methoxyfenozide, Tebufenozide

15 Inhibitoren der Chitinbiosynthese

Benzoylharnstoffe,

zum Beispiel Bistrifluron, Chlofluazuron, Diflubenzuron, Fluazuron, Fluazuron, Fluazuron, Fluazuron, Fluazuron, Hexaflumuron, Lufenuron, Novaluron, Noviflumuron, Penfluron, Teflubenzuron, Triflumuron

20 Buprofezin

25

Cyromazine

Inhibitoren der oxidativen Phosphorylierung, ATP-Disruptoren

Diafenthiuron

Organozinnverbindungen,

zum Beispiel Azocyclotin, Cyhexatin, Fenbutatin-oxide

Entkoppler der oxidativen Phoshorylierung durch Unterbrechung des H-Protongradienten

Pyrrole,

zum Beispiel Chlorfenapyr

Dinitrophenole,

zum Beispiel Binapacyrl, Dinobuton, Dinocap, DNOC

5 Seite-I-Elektronentransportinhibitoren

METI's,

zum Beispiel Fenazaquin, Fenpyroximate, Pyrimidifen, Pyridaben, Tebufenpyrad, Tolfenpyrad

Hydramethylnon

10 Dicofol

Seite-II-Elektronentransportinhibitoren

Rotenone

Seite-III-Elektronentransportinhibitoren

Acequinocyl, Fluacrypyrim

15 Mikrobielle Disruptoren der Insektendarmmembran

Bacillus thuringiensis-Stämme

Inhibitoren der Fettsynthese

Tetronsäuren,

zum Beispiel Spirodiclofen, Spiromesifen

20 Tetramsäuren,

zum Beispiel Spirotetramat (CAS-Reg.-No.: 203313-25-1) und 3-(2,5-Dimethylphenyl)-8-methoxy-2-oxo-1-azaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl ethyl carbonate (alias: Carbonic acid, 3-(2,5-dimethylphenyl)-8-methoxy-2-oxo-1-azaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl ethyl ester, CAS-Reg.-No.: 382608-10-8)

25 Carboxamide,

zum Beispiel Flonicamid

Oktopaminerge Agonisten,

zum Beispiel Amitraz

Inhibitoren der Magnesium-stimulierten ATPase,

5 Propargite

Benzoesäuredicarboxamide,

zum Beispiel Flubendiamide

Nereistoxin-Analoge,

zum Beispiel Thiocyclam hydrogen oxalate, Thiosultap-sodium

10 Biologika, Hormone oder Pheromone

Azadirachtin, Bacillus spec., Beauveria spec., Codlemone, Metarrhizium spec., Paecilomyces spec., Thuringiensin, Verticillium spec.

Wirkstoffe mit unbekannten oder nicht spezifischen Wirkmechanismen

Begasungsmittel,

zum Beispiel Aluminium phosphide, Methyl bromide, Sulfuryl fluoride

Fraßhemmer,

15

zum Beispiel Cryolite, Flonicamid, Pymetrozine

Milbenwachstumsinhibitoren,

zum Beispiel Clofentezine, Etoxazole, Hexythiazox

Amidoflumet, Benclothiaz, Benzoximate, Bifenazate, Bromopropylate, Buprofezin, Chinomethionat, Chlordimeform, Chlorobenzilate, Chloropicrin, Clothiazoben, Cycloprene, Cyflumetofen, Dicyclanil, Fenoxacrim, Fentrifanil, Flubenzimine, Flufenerim, Flutenzin, Gossyplure, Hydramethylnone, Japonilure, Metoxadiazone, Petroleum, Piperonyl butoxide, Potassium oleate, Pyridalyl, Sulfluramid, Tetradifon, Tetrasul, Tri-

25 arathene, Verbutin

Der Gehalt an den einzelnen Komponenten kann in den erfindungsgemäßen Suspensionskonzentraten auf Ölbasis innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. So liegen die Konzentrationen

-21-

- an agrochemischen Wirkstoffen zwischen 5 und 40 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 37,5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zwischen 12,5 und 35 Gew.-%,

5

15

20

30

- an Penetrationsförderer zwischen 5 und 55 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 35 Gew.-%,
- an Pflanzenöl zwischen 15 und 55 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 20 und 50 Gew.-%,
- Cyclohexanon zwischen 5 und 20 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 7 und 16 Gew.-%,
- an Tensiden bzw. Dispergierhilfsmitteln zwischen 2,5 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 5,0 und 25 Gew.-% und
 - an Zusatzstoffen zwischen 0,1 und 25 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 20 Gew.%.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Suspensionskonzentrate auf Ölbasis erfolgt in der Weise, dass man die Komponenten in den jeweils gewünschten Verhältnissen miteinander vermischt. Die Reihenfolge, in der die Bestandteile miteinander vermengt werden, ist beliebig. Zweckmäßigerweise setzt man die festen Komponenten in feingemahlenem Zustand ein. Es ist aber auch möglich, die nach dem Vermengen der Bestandteile entstehende Suspension zunächst einer Grobund dann einer Feinmahlung zu unterziehen, so dass die mittlere Teilchengröße unterhalb von 20 µm liegt. Bevorzugt sind Suspensionskonzentrate, in denen die festen Partikel eine mittlere Teilchengröße zwischen 1 und 10 µm aufweisen.

Die Temperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem bestimmten Bereich variiert werden. Man arbeitet im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 10°C und 60°C, vorzugsweise zwischen 15°C und 40°C.

25 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen übliche Misch- und Mahlgeräte in Betracht, die zur Herstellung von agrochemischen Formulierungen eingesetzt werden.

Bei den erfindungsgemäßen Suspensionskonzentraten auf Ölbasis handelt es sich um Formulierungen, die auch nach längerer Lagerung bei erhöhten Temperaturen oder in der Kälte stabil bleiben, da kein signifikantes Kristallwachstum beobachtet wird. Sie lassen sich durch Verdünnen mit Wasser in homogene Spritzflüssigkeiten überführen. Die Anwendung dieser Spritzflüssigkeiten erfolgt nach üblichen Methoden, also zum Beispiel durch Verspritzen, Gießen oder Injizieren.

Die Aufwandmenge an den erfindungsgemäßen Suspensionskonzentraten auf Ölbasis kann innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Sie richtet sich nach den jeweiligen agrochemischen Wirkstoffen und nach deren Gehalt in den Formulierungen.

Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Suspensionskonzentrate auf Ölbasis lassen sich agrochemische Wirkstoffe, insbesondere aus der Reihe der Neonikotinoide, in besonders vorteilhafter Weise auf Pflanzen und/oder deren Lebensraum ausbringen.

5

10

15

Mit den erfindungsgemäßen Formulierungen können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaren oder nicht schützbaren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Spross, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stängel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

20 Hervorgehoben sei hierbei die besonders vorteilhafte Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel hinsichtlich der Anwendung in Getreidepflanzen, wie z.B. Weizen, Hafer, Gerste, Dinkel, Triticale und Roggen, aber auch in Mais, Hirse, Reis, Zuckerrohr, Soja, Sonnenblumen, Kartoffeln, Baumwolle, Raps, Canola, Tabak, Zuckerrüben Futterrüben, Spargel, Hopfen sowie Obstpflanzen (umfassend Kernobst wie z.B. Äpfel und Birnen, Steinobst wie z.B. Pfirsiche, Nektarinen, 25 Kirschen, Pflaumen und Aprikosen, Zitrusfrüchte wie z.B. Orangen, Grapefruits, Limetten, Zitronen, Kumquats, Mandarinen und Satsumas, Nüsse wie z.B. Pistazien, Mandeln, Walnüsse und Pecannüsse, tropische Früchte wie z.B. Mango, Papaya, Ananas, Datteln und Bananen, und Weintrauben) und Gemüse (umfassend Blattgemüse, wie z.B. Endivien, Feldsalat, Knollenfenchel, Kopf- und Pflücksalate, Mangold, Spinat und Zichoriensalat, Kohlgemüse wie z.B. Blumenkohl, . 30 Brokkoli, Chinakohl, Grünkohl (Winter- oder Krauskohl), Kohlrabi, Rosenkohl, Rotkohl, Weißkohl und Wirsing, Fruchtgemüse wie z.B. Auberginen, Gurken, Paprika, Speisekürbisse, Tomaten, Zucchini und Zuckermais, Wurzelgemüse wie z.B. Knollensellerie, Mairüben, Möhren, Gelbe Rüben, Radieschen, Rettich, Rote Rüben, Schwarzwurzeln und Stangensellerie,

- 23 -

Hülsenfrüchte wie z.B. Erbsen und Bohnen sowie Zwiebelgemüse wie z.B. Lauch und Speisezwiebeln).

Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den erfindungsgemäßen Formulierungen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

Die enthaltenen agrochemischen Wirkstoffe entfalten dabei eine bessere biologische Wirksamkeit als bei Applikation in Form der entsprechenden herkömmlichen Formulierungen.

10 Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele veranschaulicht.

PCT/EP2006/009433

<u>Beispiele</u>

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

Zur Herstellung eines Suspensionskonzentrates werden

144,0	g	Imidacloprid
38,4	g	Deltamethrin
100,0	g	Arlatone ® T
75,0	g	Cyclohexanon
130,0	g	Atlox ® 3467
20,0	g	Ligninsulfonat (Borresperse ® NA)
25,0	g	Propylenglycol
0,5	g	Polydimethylsiloxan
2,0	g	wasserfreie Zitronensäure
2,0	g	2-6-Di-tert-butyl-4-methylphenol

5 unter Rühren bei Raumtemperatur in ein Gemisch aus

200,0 g der Verbindung der Formel (I-c-1) und

263,1 g Sonnenblumenöl

gegeben. Nach beendeter Zugabe wird noch 10 Minuten bei Raumtemperatur nachgerührt. Die dabei entstehende homogene Suspension wird zunächst einer Grob- und dann einer Feinmahlung unterworfen, so dass eine Suspension erhalten wird, in der 90 % der Feststoffpartikel eine Teilchengröße unter 6 µm aufweisen.

10 Analog zu Beispiel 1 sind folgende Rezepturen hergestellt worden

Tabelle 1

	2 2	, 37		S	16	29%	- 8	79 0	:71,0
Beta-Cyfluthrin		85,5		46,5	84	84	84	85,5	84
Deltamethrin	38,5		38,5	•					
Imidacloprid	144	198	144	102	196	196	196	198	196
Thiacloprid									
2-6-Di-tert-butyl-4-	2	2	2	2	2	2	2	2	2
methylphenol							_		
Agnique ® KE 3552		150							
Arlatone ® T	100	100		100	100	100	100	100	100
Atlox ® 3467			113						
Atlox ® 4894	50	50		50	80	50		50	
Atlox ® 4913	1								_
(Wasserfrei)						<u> </u>			
Atlox ® 4914					•		50		50
Borresperse ® NA			20						5
Cyclohexanon	75	150	75	75	100	100	150	150	150
Genagen ® 4166									
Kraftsperse ® DW 5						5			
Maisöl	383								
Morwet ® D 425	5	5		5			5	5	
N-Methylpyrrolidon	1								
Polydimethylsiloxan	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Propylenglycol			25						
Solvesso ® 100								<u> </u>	
Sonnenblumenöl		257	280	417	235,5	260,5	260,5	257	260,5
Trylox ® 6746			100						
Verbindung (I-c-1)	200		200	200	200	200	150		150
Verbindung (I-d-1)									
Verbindung (I-f-1)	1							150	L
wasserfreie	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Zitronensäure									<u></u>

Tabelle 1 (Fortsetzung):

	11 :	12	13	14	- 15	16	17:	. 18	19 د پد	20
Beta-Cyfluthrin		46,5	46,5	85,5		85,5				85,5
Deltamethrin	38,5				38,5		38,5	38,5	72,5	
Imidacloprid	144	102	102	198	144	198	144	144		198
Thiacloprid							-		143	
2-6-Di-tert-butyl-4-	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
methylphenol										
Agnique ® KE 3552	200									
Arlatone ® T	100	100	100		100	100		100	100	100
Atlox ® 3467		113			130		130		110	
Atlox ® 4894	50			50		50		50		50
Atlox ® 4913					30					
(Wasserfrei)										
Atlox ® 4914			50							
Borresperse ® NA					30				_	
Cyclohexanon	75	75	75	150	75	150	100	75	125	150
Genagen ® 4166										
Kraftsperse ® DW 5									-	
Maisöl			417							
Morwet ® D 425	5		5	5		5		5		5
N-Methylpyrrolidon										
Polydimethylsiloxan	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Propylenglycol				_	25					
Solvesso ® 100										
Sonnenblumenöl	383	359		257	223	257	283	383	245	257
Trylox ® 6746				100			100			
Verbindung (I-c-1)		200	200	150	200	150	200		200	
Verbindung (I-d-1)								200		150
Verbindung (I-f-1)										
wasserfreie	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Zitronensäure									:	

Tabelle 1 (Fortsetzung):

	21	. 22	23	24	25
Beta-Cyfluthrin			84	46,5	85,5
Deltamethrin	72,5	38,5			
Imidacloprid		144	196	102	198
Thiacloprid	143				
2-6-Di-tert-butyl-4-methylphenol	2	2	2	2	2
Agnique ® KE 3552					
Arlatone ® T	100	100	75	100	100
Atlox ® 3467				113	
Atlox ® 4894	50	50			50
Atlox ® 4913 (Wasserfrei)					
Atlox ® 4914			50		
Borresperse ® NA			20		
Cyclohexanon	125	75	200	75	150
Genagen ® 4166					
Kraftsperse ® DW 5					
Maisöl			1		
Morwet ® D 425	5	5			5
N-Methylpyrrolidon					
Polydimethylsiloxan	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Propylenglycol					
Solvesso ® 100					
Sonnenblumenöl	300	383	220,5	359	257
Trylox @ 6746					
Verbindung (I-c-1)	200	200	150		
Verbindung (I-d-1)				200	
Verbindung (I-f-1-1)		1			150
wasserfreie	2	2	2	2	2
Zitronensäure	1		1	{	1

Vergleichsbeispiele

Analog zu Beispiel 1 sind folgende Rezepturen hergestellt worden

Tabelle 2

	E MAS	2	GR N	4.51	-55	~ 6**·	- 9 -51
Beta-Cyfluthrin	1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1		94,5	46,5	85,5	85,5	85,5
	20.5	04.6	34,3	40,5	65,5	65,5	د,ده
Deltamethrin	39,5	94,5					
Imidacloprid	147	187	187	102	198	198	198
Thiaclop ri d							
2-6-Di-tert-butyl-4-	2	2	2	2	2	2	2
methylphenol	}						
Agnique ® KE 3552							
Arlatone ® T	100	100	100	100	100	100	100
Atlox ® 3467	130	130	130	113			
Atlox ® 4894			-		50	50	50
Atlox ® 4913		-					
(Wasserfrei)	ļ						
Atlox ® 4914							
Borresperse ® NA	l	20					
Cyclohexanon							
Genagen ® 4166							150
Kraftsperse ® DW 5							
Maisöl							
Morwet ® D 425			20		5	5	5
N-Methylpyrrolidon						150	
Polydimethylsiloxan	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Propylenglycol				-	ļ ——		
Solvesso ® 100				75	150		
Sonnenblumenöl	379	264	264	359	257	257	257
Trylox ® 6746						-	
Verbindung (I-c-1)	200	200	200	200	150	150	150
Verbindung (I-d-1)		<u> </u>	<u> </u>				
Verbindung (I-f-I)	<u> </u>				 		
wasserfreie	2	2	2	2	2	2	2
Zitronensäure							

Die durch ihre Handelsnamen definierten Komponenten der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind bei folgenden Lieferanten erhältlich:

Handelsname	Verbindungstyp	Lieferant
Agnique ® KE 3552	Alkanol-Alkoxylat	Cognis
Arlatone ® T	PEG-40 sorbitan peroleate, nicht-ionisch	Uniqema
Atlox ® 3467	Blend containing Alkylaryl sulphonate, Ethylhexanol, Ethoxylated Alcohol	Uniqema
Atlox ® 4894	Polyalkoxylated alcohol	Uniqema
Atlox ® 4913 (Wasserfrei)	Polymeres nichtionisches Tensid	Uniqema
Atlox ® 4914	Polymeric nonionic surfactant	Uniqema
Borresperse ® NA	Ligninsulfonat	Borregaard LignoTech
Genagen ® 4166	Caprylic/capric fatty acid dimethylamide	Clariant
Kraftsperse ® DW 5	Ligninsulfonat, Natriumsalz	Westvaco
Morwet ® D 425	Naphthalinsulfonat	Witco
Solvesso ® 100	Aromatisches organisches Lösungsmittel	Exxon Mobile
Trylox ® 6746	PEG-40 sorbitol hexaoleate	Cognis

Kristallisationsverhalten

- 5 Zur Untersuchung des Kristallisationsverhaltens werden 100 ml Formulierung acht Wochen unter wechselnde Temperaturbedingungen gelagert. Die Temperaturbedingungen sind
 - 48 Stunden bei 30 °C,
 - in 22, 5 Stunden Verringern der Temperatur mit 2 °C / Stunde bis 15 °C,
 - 75 Stunden bei 15 °C,
- in 22, 5 Stunden Erhöhen der Temperatur mit 2 °C / Stunde bis 30 °C.

Anschließend an die Lagerung wird die Probe auf Raumtemperatur gebracht und das Kristallisationsverhalten wird überprüft.

Zur Prüfung der Kristallisationseigenschaften werden jeweils 500 ml einer wässerigen Spritzbrühe, die einen Konzentratgehalt von 0,5 Gew.-% aufweisen, in einer Durchflussapparatur mit Hilfe einer Pumpe 30 Minuten lang durch ein feinmaschiges Sieb umgepumpt. Während dieser Prozedur wird der Durchfluss über das Sieb gemessen. Bei gleich bleibendem Durchfluss werden vierzig Wiederholungen dieser Vorgang mit jeweils 500 ml frisch eingesetzter Spritzbrühe durchgeführt. Kristallwachstum in den geprüften Formulierungen wird zum Blockieren des Siebs führen and dadurch einer Durchflussverlust über das Sieb verursachen. Bei einem Durchfluss unter 20% wird der Messungszyklus abgebrochen. Beispielhaft sind 2 Ergebnisse als Grafik wiedergegeben. Grafik 1 zeigt das Ergebnis einen Durchflusstest mit einer erfindungsgemäßen Formulierung, bei der nach vierzig Zyklen (20 Stunden) der Durchfluss noch unverändert ist. Grafik 2 zeigt das Ergebnis für eine Vergleichsrezeptur. Nach vier Zyklen (2 Stunden) ist der Durchfluss auf 20 % gefallen (siehe Abbildungen 1 und 2).

5

10

Abbildung 1: Ergebnis eines Durchflusstests mit der erfindungsgemäßen Formulierung 16, gemessen über 40 Zyklen

15 Abbildung 2: Ergebnis eines Durchflusstests mit der Vergleichsformulierung 3, gemessen über 4 Zyklen

5

Verwendungsbeispiel II: Kristallisationsverhalten

Nach acht Wochen Lagerung der Formulierung unter wechselnden Temperaturbedingungen und bei 54 °C wird das Wachsen der Wirkstoffkristalle mittels Lichtmikroskopie bestimmt. Direkt nach Herstellung zeigen alle Formulierungen Partikelgrößen bis 10 Mikrometer. Alle erfindungsgemäßen Formulierungen zeigen nach Lagerung Partikelgrößen bis maximal 20 Mikrometer. Die Vergleichsformulierungen zeigen erheblich gröbere Teilchen, bis über 100 Mikrometer (siehe Abbildungen 3 bis 5).

Abbildung 3: Lichtmikroskopische Untersuchung von Vergleichsbeispiel 3 nach oben beschriebener achtwöchiger Lagerung

10 Abbildung 4: Lichtmikroskopische Untersuchung von Vergleichsbeispiel 1 nach oben beschriebener achtwöchiger Lagerung

Abbildung 5: Lichtmikroskopische Untersuchung der erfindungsgemäßen Formulierung 16 nach oben beschriebener achtwöchiger Lagerung

15 Beispiele für biologische Wirkung

Knock-Down-Wirkung: Myzus persicae -Test

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Anwendungslösung verdünnt man 1 Gewichtsteil formulierte Ware mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Paprikapflanzen (Capsicum annum), die von allen Stadien der Grünen Pfirsichblattlaus (Myzus 20 persicae) befallen sind, werden mit einer Anwendungslösung der gewünschten Konzentration gespritzt.

Unmittelbar nach Abtrocknen des Spritzbelages wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Blattläuse geschädigt wurden; 0 % bedeutet, dass keine Blattläuse geschädigt wurden.

25 Bei diesem Test zeigen z. B. die folgende Formulierungen überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: 15, 16.

Tabelle 3

Pflanzenschädigende Insekten

Myzus persicae – Test

Konzentration in g ai/ha	Abtötung in % nach 2 ^h
1 + 0,43	80
1 + 0,27	90
1	60
	<u> </u>
÷	
0,43	50
0,43	20
0,27	80
0,27	0
	in g ai/ha 1 + 0,43 1 + 0,27 1 0,43

Mortalität/Effektivität: Myzus persicae -Test

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Anwendungslösung verdünnt man 1 Gewichtsteil formulierte Ware mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Paprikapflanzen (Capsicum annum), die von allen Stadien der Grünen Pfirsichblattlaus (Myzus persicae) befallen sind, werden mit einer Anwendungslösung der gewünschten Konzentration gespritzt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Blattläuse abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Blattläuse abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z. B. die folgende Formulierungen überlegene Wirksamkeit gegenüber dem

10 Stand der Technik: 15, 16

- 34 -

Tabelle 4

Pflanzenschädigende Insekten
Myzus persicae – Test

Wirkstoff/Produkt	Konzentration in g ai/ha	Abtötung in % nach 1d
Beispiel 16	1 + 0,43	100
erfindungsgemäß		
Beispiel 15	1+0,27	98
erfindungsgemäß		
Imidacloprid OD 200		
Stand der Technik	1	94
B-Cyfluthrin EC 100		
Stand der Technik	0,43	55
B-Cyfluthrin SC 125		
Stand der Technik	0,43	20
Deltamethrin EC 025		
Stand der Technik	0,27	94
Deltamethrin SC 200		
Stand der Technik	0,27	0

- 35 -

10

15

20

25

30

Testbeschreibung: Penetrationsförderer auf der Ebene der Kutikula

Additive, die als Penetrationsförderer auf der Ebene der Kutikula wirken, seien nachfolgend als Akzelerator-Additive bezeichnet (vgl. Schönherr und Baur, 1994, Pesticide Science 42, 185-208). Akzelerator-Additive zeichnen sich dadurch aus, dass sie aus der wässrigen Spritzbrühe und/oder aus dem Spritzbelag in die Kutikula eindringen und dadurch die Stoffbeweglichkeit (Mobilität) von Wirkstoffen In der Kutikula erhöhen können. Andere Additive wie Polyethylenglykol wirken dagegen nur im Spritzbelag (über die Flüssigphase) oder wirken nur als Netzmittel wie z.B. Natriumdodecylsulfat.

In diesem Test wird der Einfluß von Additiven auf die Penetrationseigenschaften anderer Substanzen auf der Ebene der Kutikula bestimmt. Dabei wird die Mobilität einer Testsubstanz in der Kutikula ohne und mit einem Additiv über eine Desorptionsmethode gemessen. Die Methode ist detailliert in der Literatur veröffentlicht (Baur et al., 1997, Pesticide Science, 51, 131-152) und lediglich die Prinzipien und Abweichungen werden nachfolgend beschrieben.

Als Testsubstanz mit der Funktion eines Tracers wurde hier eine radioaktiv markierte schwache organische Säure ausgewählt. Als Pflanzenmaterial wurden die enzymatisch isolierten Blatt-kutikeln der Oberseite von Birnenblättern von Freilandbäumen verwendet. Die Kutikeln wurden in speziell angefertigte Diffusionszellen aus Edelstahl eingebaut. Der Tracer wurde in einem Citratpuffer bei pH 3 in gelöstem Zustand auf die ursprünglich dem Blattinneren zugewandten Seite appliziert. Diese Innenseite nimmt die kleine radioaktive Menge des Tracers in der nicht dissoziierten Säureform leicht auf. Anschließend wurde diese Innenseite abgedeckt und bei 100% Luftfeuchte gehalten. Die normalerweise luftexponierte, morphologische Aussenseite der Blatt-kutikula wurde dann mit einem Puffer (pH7), der Rezeptorlösung in Kontakt gebracht und die Desorption gestartet. Die penetrierte Säureform der Testsubstanz wird durch den Rezeptor dissoziiert und die Desorption erfolgt einer Kinetik erster Ordnung. Die Desorptionskonstante ist proportional der Mobilität des Tracers in der Kutikula.

Nach mindestens 2 Zeiten zur Bestimmung dieser Konstanten wird nun die Desorption mit einem Puffer fortgesetzt, der zusätzlich das zu testende Additiv enthält. Je nach Eigenschaft des Additives kommt es nun zur Sorption des Additives in der Kutikula und je nach Wirksamkeit als Weichmacher für die Kutikula erhöht sich die Mobilität des Tracers in der Kutikula. Dies äußert sich in einer erhöhten Desorptionskonstante und das Verhältnis der Steigungen mit Additiv zu dem ohne Additiv beschreibt den Effekt des Additives auf der Ebene der Kutikula als Penetrationsförderer zu wirken. Der Vergleich des mittleren Effektes verschiedener Additive gibt damit deren Wirksamkeit als Weichmacher der Kutikula zu agieren wieder.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung umfassend

- mindestens einen bei Raumtemperatur festen Wirkstoff aus der Reihe der Neonikotinoide,
- 5 mindestens einen bei Raumtemperatur festen Wirkstoff aus der Reihe der Pyrethroide,
 - mindestens einen Penetrationsförderer,
 - mindestens ein Pflanzenöl,
 - Cyclohexanon,
- mindestens ein nicht-ionisches Tensid und/oder mindestens ein anionisches Tensid und
 - einen oder mehrere Zusatzstoffe aus den Gruppen der Emulgiermittel, der schaumhemmenden Mittel, der Konservierungsmittel, der Antioxydantien, der Spreitmittel, der Farbstoffe und/oder einen Verdicker.
- Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei das Neonikotinoid ausgewählt ist aus der
 Gruppe Thiamethoxam, Clothianidin, Thiacloprid, Dinetofuran, Acetamiprid, Nitenpyram und Imidacloprid.
 - 3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 2, wobei das Neonikotinoid Imidacloprid ist.
 - 4. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Pyrethroid ausgewählt ist aus beta-Cyfluthrin und Deltamethrin.
- Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Penetrationsförderer ein Alkanol-alkoxylat der Formel

$$R-O-(-AO)_mR'$$
 (I)

in welcher

- R für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen steht,
- 25 R' für H, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl oder n-Hexyl steht,

- AO für einen Ethylenoxid-Rest, einen Propylenoxid-Rest, einen Butylenoxid-Rest oder für Gemische aus Ethylenoxid- und Propylenoxid-Resten oder Butylenoxid-Resten steht und
- m für Zahlen von 2 bis 30 steht,
- 5 ist.
 - 6. Zusammensetzung gemäß Anspruch 5, wobei der Penetrationsförderer ein Alkanol-Alkoxylat der Formel (I-a), (I-b), (I-c), (I-d), (I-e) oder (I-f) ist,

$$R-O-(-EO-)_n-R'$$
 (I-a)

$$R-O-(-EO-)_{p}-(-PO-)_{q}-R'$$
 (I-b)

$$R-O-(-PO-)_{\Gamma}-(EO-)_{S}-R'$$
 (I-c)

$$R-O-(-EO-)_{p}-(-BO-)_{q}-R'$$
 (I-d)

$$R-O-(-BO-)_{\Gamma}-(-EO-)_{S}-R'$$
 (I-e)

$$CH_3-(CH_2)_t-CH_2-O-(-CH_2-CH_2-O-)_u-R'$$
 (I-f)

in welchen

15 R und R' die oben angegebenen Bedeutungen haben,

- n für Zahlen von 2 bis 20 steht,
- p, q, r und s für Zahlen von 1 bis 10 steht,
 - t für Zahlen von 8 bis 13 steht und
 - u für Zahlen von 6 bis 17 steht.

7. Zusammensetzung gemäß Anspruch 6, wobei der Penetrationsförderer ein Alkanol-Alkoxylat der Formel (I-c-1), (I-d-1) oder (I-f-1) ist

$$CH_3$$
 CH_2 CH_2 CH_2 CH_2 CH_2 CH_3 CH_4 CH_5 CH_5

5 wobei die Zahlen 8 und 6 Durchschnittswerte darstellen.

•
$$CH_3$$
- $(CH_2)_{10}$ -O- $(-EO-)_6$ - $(-BO-)_2$ - CH_3 (I-d-1)

wobei die Zahlen 10, 6 und 2 Durchschnittswerte darstellen,

wobei die Zahlen 10,5 und 8,4 Durchschnittswerte darstellen.

10

 Zusammensetzung gemäß Anspruch 6, wobei der Penetrationsförderer ein Alkanol-Alkoxylat der Formel (I-f-1-1) ist

$$CH_3-(CH_2)_{10.5}-CH_2-O-(-CH_2-CH_2-O-)_{8.4}-H$$
 (I-f-1-1)

wobei die Zahlen 10,5 und 8,4 Durchschnittswerte darstellen.

- 9. Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie
 - an agrochemischen Wirkstoffen zwischen 5 und 40 Gew.-%,
 - an Penetrationsförderer zwischen 5 und 55 Gew.-%,
- 20 an Pflanzenöl zwischen 15 und 55 Gew.-%,
 - an Cyclohexanon zwischen 5 und 20 Gew.-%,
 - an Tensiden bzw. Dispergierhilfsmitteln zwischen 2,5 und 30 Gew.-% und
 - an Zusatzstoffen zwischen 0,1 und 25 Gew.-%

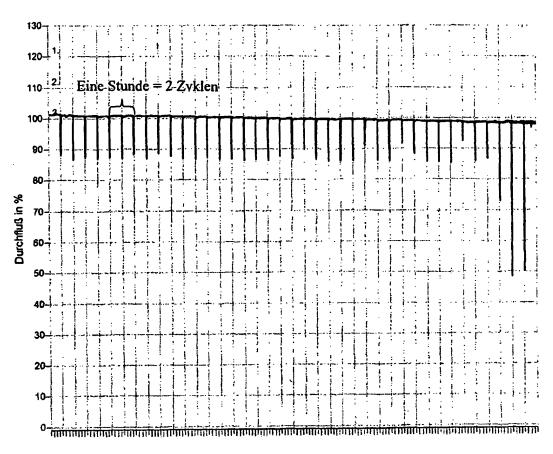
enthält.

- 10. Zusammensetzung gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie
 - an agrochemischen Wirkstoffen zwischen 10 und 37,5 Gew.-%,
 - an Penetrationsförderer zwischen 10 und 35 Gew.-%,
- an Pflanzenöl zwischen 20 und 50 Gew.-%,
 - an Cyclohexanon zwischen 7 und 16 Gew.-%,
 - an Tensiden bzw. Dispergierhilfsmitteln zwischen 5 und 25 Gew.-% und
 - an Zusatzstoffen zwischen 0,1 und 20 Gew.-%

enthält.

- 10 11. Verfahren zu Herstellung einer Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Inhaltsstoffe miteinander vermischt und dann gemahlen werden, bis eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 μm erreicht ist.
- 12. Verfahren gemäß Anspruch 11, wobei der Mahlvorgang aus einer Grob- und einer
 15 Feinmahlung besteht und solange durchgeführt wird, bis 90% der Teilchen eine Teilchengröße von weniger als 6 μm aufweisen.
 - 13. Verfahren gemäß Anspruch 11 oder 12, wobei zunächst Penetrationsförderer und Pflanzenöl vorgelegt werden und die übrigen Inhaltsstoffe dieser Mischung zugegeben werden.
- 14. Verfahren zur Bekämpfung von Schadinsekten, dadurch gekennzeichnet, dass eine Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 unverdünnt oder verdünnt in solcher Menge auf Insekten oder ihren Lebensraum appliziert wird, dass eine wirksame Menge der enthaltenen insektiziden Wirkstoffe auf die Insekten oder ihren Lebensraum wirkt.

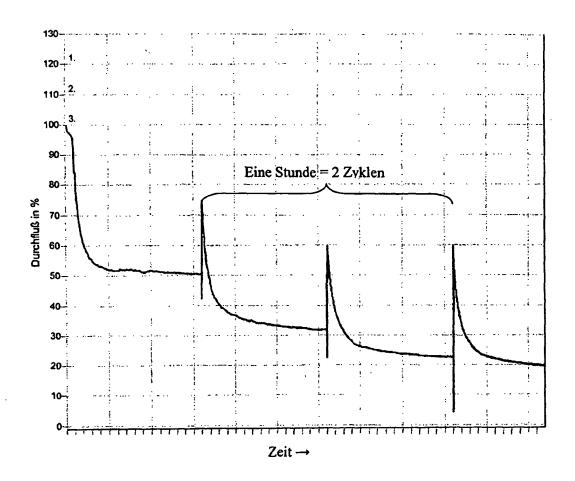
Abbildung 1



Zeit →

- 2/5 -

Abbildung 2



WO 2007/042152 PCT/EP2006/009433

- 3/5 -

Abbildung 3

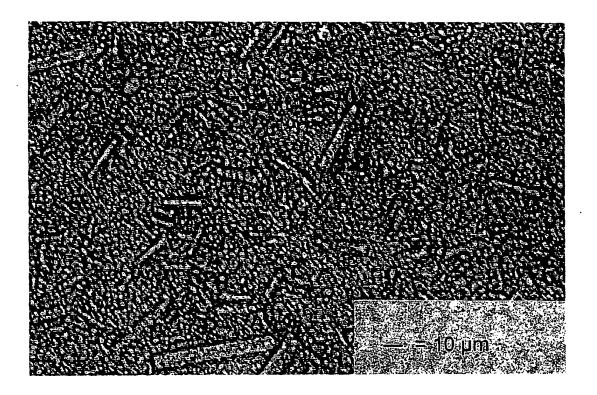
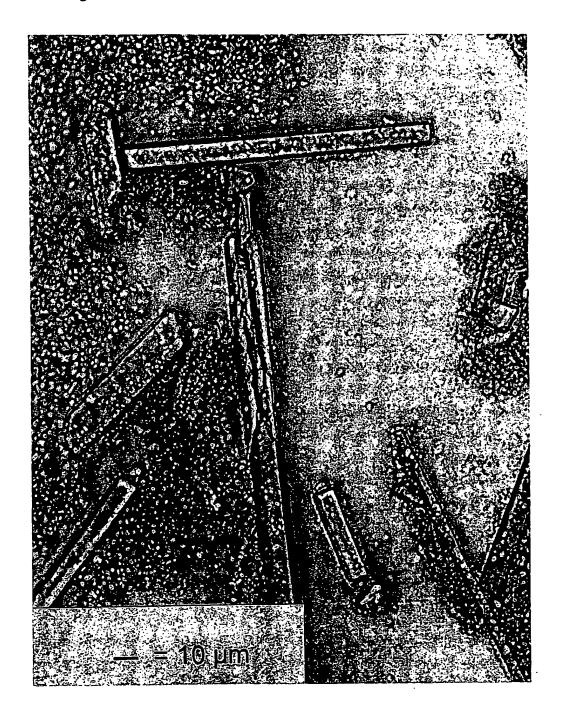


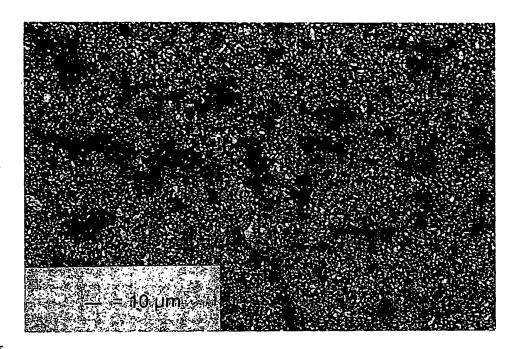
Abbildung 4



WO 2007/042152 PCT/EP2006/009433

- 5/5 -

Abbildung 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2006/009433

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. A01N51/00 A01N5 A01N25/30 A01N53/00 A01N25/04 A01P7/00 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) A01N Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category* Relevant to claim No. Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages E WO 2006/111279 A (BAYER CROPSCIENCE AG 1 - 14[DE]; VERMEER RONALD [DE]; BAUR PETER [DE]) 26 October 2006 (2006-10-26) page 1, line 16 - page 2, line 4 page 12, line 31 - page 13, line 10 page 17, lines 10-17; examples 1-6 WO 03/000053 A (BAYER CROPSCIENCE AG [DE]; 1 - 14Α VERMEER RONALD [DE]; BAUR PETER [DE]; ROSEN) 3 January 2003 (2003-01-03) cited in the application page 1, line 26 - page 2, line 10 page 3, lines 5-24 page 5, line 20 - page 6, line 30 page 8, lines 11-27; examples 7,8 See patent family annex. Further documents are listed in the continuation of Box C. Special categories of cited documents: "T" later document published after the International fliing date or priority date and not in conflict with the application but *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance cited to understand the principle or theory underlying the Invention "E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention filing date cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an invention step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled citation or other special reason (as specified) 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the International search Date of mailing of the international search report 16/01/2007 8 January 2007 Name and mailing address of the ISA Authorized officer European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Klaver, Jos Fax: (+31-70) 340-3016

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2006/009433

ategory*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
À	WO 02/098230 A2 (BAYER AG [DE]; ROSENFELDT FRANK [DE]; BAUR PETER [DE] BAYER CROPSCIENC) 12 December 2002 (2002-12-12) page 1, line 28 - page 2, line 30 page 5, line 10 - page 6, line 10 page 7, paragraph 1; examples 1,2			
1	WO 2005/084435 A2 (BAYER CROPSCIENCE AG [DE]; BAUR PETER [DE]; FISCHER REINER [DE]; VERME) 15 September 2005 (2005-09-15) page 1, line 23 - page 2, line 3 page 3, line 14 - page 5, line 25 page 13, line 11 - page 18, line 4 page 20, lines 20-27; example 3	1-14		
A .	FR 2 784 011 A1 (RHONE POULENC AGROCHIMIE [FR]) 7 April 2000 (2000-04-07) page 1, line 33 - page 2, line 3 page 5, lines 5-26	1-14		
A	DATABASE WPI Week 200343 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2003-451684 XP002411920 & JP 2002 370901 A (NIPPON SODA CO) 24 December 2002 (2002-12-24) abstract	1-14		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International application No PCT/EP2006/009433

	ent document n search report	ł	Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 2	2006111279	Α	26-10-2006	DE	102005018262	A1	26-10-2006
WO (03000053	 А	03-01-2003	AT	332081	 T	15-07-2006
	•			BG	108442		28-02-2005
			•	BR	0210498		22-06-2004
				CA	2451130		03-01-2003
				CN	1518407		04-08-2004
				CN	1788556		21-06-2006
				CZ	20033490		17-03-2004
				DE	10129855		02-01-2003
				DK	1401272		30-10-2006
				EG	23236		29-09-2004
				EP	1401272		31-03-2004
				HR	20040056		31-12-2004
				HU	0401227		28-12-2004
				JP	2004534081		11-11-2004
				KR	20040008195	Α	28-01-2004
				MA	26316	A1	01-10-2004
				MX	PA03011404	Α	05-04-2004
				NZ	530233	Α	27-08-2004
				OA	12634		15-06-2006
				PL	364384		13-12-2004
				PT	1401272		29-09-2006
				UA	77185		15-03-2004
				US	2004157745		12-08-2004
	· 			ZA	200309705	A 	11-03-2005
WO (02098230	A2	12-12-2002	AR	033136		03-12-2003
				AT	336169		15-09-2006
	•			BR	0208776		22-06-2004
				CA	2443741		12-12-2002
				CN	1516551		28-07-2004
				DE	10118076		17-10-2002
				DK	1379137		11-12-2006
				EG	. 23260		31-10-2004
				EP	1379137		14-01-2004
				HU	0303879		29-03-2004
				JP	2004527582		09-09-2004
				MA	26312		01-10-2004
			•	MX	PA03009191		17-02-2004
				NZ	528728		24-03-2005
				OA	12558		07-06-2006
				PL	363174		15-11-2004
				US	2004157743 200307848		12-08-2004 08-10-2004
				ZA 	200307646	н 	08-10-2004
WO 2	2005084435	A2	15-09-2005	AU	2005220023		15-09-2005
					102004011007		22-09-2005
				EP	1725104 	AZ 	29-11-2006
FR 2	2784011	A1	07-04-2000	AO	11164	Α	17-04-2003
			24-12-2002	NOI			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/009433 A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. A01N51/00 A01N53/00 A01P7/00 A01N25/04 A01N25/30 Nach der Internationalen Patentidassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) A01N Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendele Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Telle Betr. Anspruch Nr. Kategorie* Ε WO 2006/111279 A (BAYER CROPSCIENCE AG 1 - 14[DE]: VERMEER RONALD [DE]; BAUR PETER [DE]) 26. Oktober 2006 (2006-10-26) Seite 1, Zeile 16 - Seite 2, Zeile 4 Seite 12, Zeile 31 - Seite 13, Zeile 10 Seite 17, Zeilen 10-17; Beispiele 1-6 Α WO 03/000053 A (BAYER CROPSCIENCE AG [DE]; 1 - 14VERMEER RONALD [DE]; BAUR PETER [DE]; ROSEN) 3. Januar 2003 (2003-01-03) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 26 - Seite 2, Zeile 10 Seite 3, Zeilen 5-24 Seite 5, Zeile 20 - Seite 6, Zeile 30 Seite 8, Zeilen 11-27; Beispiele 7,8 Weltere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen X Siehe Anhang Patentfamilie T Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Erfindung zugrundsliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden Anmeldedatum veröffentlicht worden ist Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweileihaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdalum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Aussteltung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmetdedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist '&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Absendedatum des internationalen Recherchenberichts Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche 16/01/2007 8. Januar 2007 Bevolimächtigter Bediensteter Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Klaver, Jos

Fax (+31-70) 340-3016

į

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni,

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/009433

		PCT/EP20	06/009433
<u> </u>	zung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
(ategorie*	Bezelchnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommer	nden Telle	Betr. Anspruch Nr.
	WO 02/098230 A2 (BAYER AG [DE]; ROSENFELDT FRANK [DE]; BAUR PETER [DE] BAYER CROPSCIENC) 12. Dezember 2002 (2002-12-12) Seite 1, Zeile 28 - Seite 2, Zeile 30 Seite 5, Zeile 10 - Seite 6, Zeile 10 Seite 7, Absatz 1; Beispiele 1,2		1-14
	WO 2005/084435 A2 (BAYER CROPSCIENCE AG [DE]; BAUR PETER [DE]; FISCHER REINER [DE]; VERME) 15. September 2005 (2005-09-15) Seite 1, Zeile 23 - Seite 2, Zeile 3 Seite 3, Zeile 14 - Seite 5, Zeile 25 Seite 13, Zeile 11 - Seite 18, Zeile 4 Seite 20, Zeilen 20-27; Beispiel 3		1-14
•	FR 2 784 011 A1 (RHONE POULENC AGROCHIMIE [FR]) 7. April 2000 (2000-04-07) Seite 1, Zeile 33 - Seite 2, Zeile 3 Seite 5, Zeilen 5-26		1-14
	DATABASE WPI Week 200343 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2003-451684 XP002411920 & JP 2002 370901 A (NIPPON SODA CO) 24. Dezember 2002 (2002-12-24) Zusammenfassung		1-14
·			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Akienzeichen
PCT/EP2006/009433

im Recherchenbericht ngeführtes Patentdokument		t	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO	2006111279	Α	26-10-2006	DE	102005018262	A1	26-10-2006
WO	03000053	Α	03-01-2003	AT	332081	T	15-07-2006
				BG	108442	Α	28-02-2005
				BR	0210498	Α	22-06-2004
				CA	2451130	A1	03-01-2003
				CN	1518407	Α	04-08-2004
				CN	1788556	Α	21-06-2006
				CZ	20033490	A3	17-03-2004
				DE	10129855	A1	02-01-2003
				DK	1401272	T3	30-10-2006
				EG	23236	Α	29-09-2004
				EP	1401272		31-03-2004
				HR	20040056	A2	31-12-2004
				HU	0401227	A2	28-12-2004
				JP	2004534081	T	11-11-2004
				KR	20040008195	Α	28-01-2004
				MA	26316	A1	01-10-2004
				MX	PA03011404	Α	05-04-2004
				NZ	530233	Α	27-08-2004
				OA	12634	Α	15-06-2006
				PL	364384	A1	13-12-2004
	·			PT	1401272	T	29-09-2006
				UA	77185	C2	15-03-2004
				US	2004157745	A1	12-08-2004
				ZA	200309705	Α	11-03-2005
MO	02098230	A2	12-12-2002	AR	033136		03-12-2003
				ΑT	336169		15-09-2006
				BR	0208776		22-06-2004
				CA	2443741		12-12-2002
				CN	1516551		28-07-2004
				DE	10118076		17-10-2002
				DK	1379137		11-12-2006
				EG	23260		31-10-2004
				EP	1379137		14-01-2004
				HU	0303879		29-03-2004
				JP	2004527582	ſ	09-09-2004
				MA	26312		01-10-2004
				MX	PA03009191		17-02-2004
				NZ	528728		24-03-2005
				OA	12558		07-06-2006
				PL	363174		15-11-2004
				US	2004157743		12-08-2004
				ZA	200307848		08-10-2004
WO	2005084435	A2	15-09-2005	AU	2005220023		15-09-2005
					102004011007		22-09-2005
				EP	1725104	A2 	29-11-2006
FR	2784011	A1	07-04-2000	OA	11164	Α	17-04-2003
.10	2002370901	Α	24-12-2002	KEINE			